

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-022710

(43)Date of publication of application : 24.01.2003

(51)Int.Cl.

H01B 3/30  
 C08K 9/04  
 C08L101/00  
 H01B 3/00  
 H01B 3/40

(21)Application number : 2001-206922

(71)Applicant : TOSHIBA CORP  
TOSHIBA AITEKKU KK

(22)Date of filing : 06.07.2001

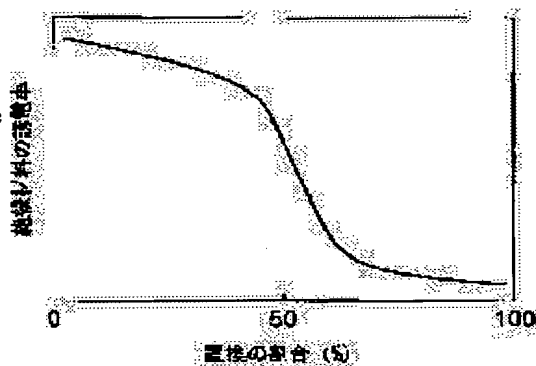
(72)Inventor : IMAI TAKAHIRO  
HIRANO YOSHIHIKO  
KOJIMA SUSUMU  
SHIMIZU TOSHIO  
GOTO KAZUTOSHI  
HIRAI HISASHI

## (54) LOW DIELECTRIC TYPE INSULATING MATERIAL AND ITS MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a low dielectric type insulating material and its manufacturing method in which the material is formed by a thermosetting resin wherein dielectric property to become the insulative standard of the insulating material has been improved in an organic/inorganic compound type material in which a high molecular compound and an inorganic compound are combined.

**SOLUTION:** A stratified clay compound in which the quaternary ammonium salts added of an active chemical bond or a functional group exist between layers is mixed with the thermosetting resin, thereby reaction formation with the resin is made or interaction is added, and a silicate layer of the stratified clay compound is made to be homogeneously dispersed in the resin, and a superior dielectric property in a high-temperature range is exhibited.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-22710

(P2003-22710A)

(43) 公開日 平成15年1月24日 (2003.1.24)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターミナル* (参考)
H 0 1 B 3/30		H 0 1 B 3/30	Z 4 J 0 0 2
C 0 8 K 9/04		C 0 8 K 9/04	5 G 3 0 3
C 0 8 L 101/00		C 0 8 L 101/00	5 G 3 0 5
H 0 1 B 3/00		H 0 1 B 3/00	A
3/40		3/40	D
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 9 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-206922(P2001-206922)

(22) 出願日 平成13年7月6日 (2001.7.6)

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

東京都港区芝浦一丁目1番1号

(71) 出願人 395009938

東芝アイテック株式会社

神奈川県横浜市鶴見区末広町二丁目四番地

(72) 発明者 今井 隆浩

神奈川県川崎市川崎区浮島町2番1号 株

式会社東芝浜川崎工場内

(74) 代理人 100058479

弁理士 鈴江 武彦 (外6名)

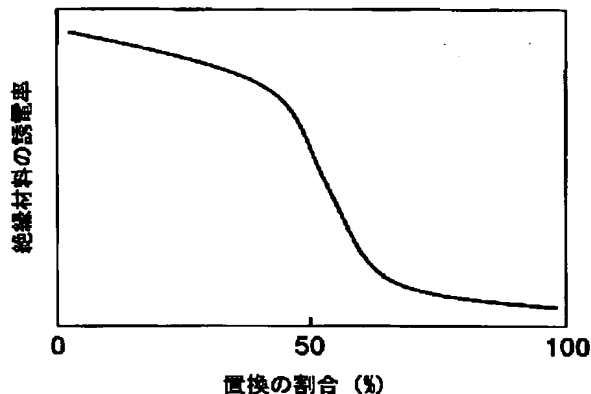
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低誘電型絶縁材料とその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 高分子化合物と無機化合物を組み合わせた有機／無機複合型材料において、絶縁材料の絶縁性の基準となる誘電特性を向上させた熱硬化性樹脂による低誘電型絶縁材料とその製造方法に関する。

【解決手段】 活性化化学結合あるいは官能基が付加された四級アンモニウム塩が層間に存在する層状粘土化合物を熱硬化性樹脂と混合することで、樹脂との反応の生起あるいは相互作用を付与させ、層状粘土化合物のシリケート層を樹脂中に均一分散させると共に、高温域における優れた誘電特性を発現させる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 高分子化合物と無機化合物を組み合わせた有機及び無機複合型材料において、層間に金属イオンを有する層状粘土化合物を熱硬化性樹脂中に均一分散させたことを特徴とする低誘電型絶縁材料。

【請求項2】 請求項1記載の低誘電型絶縁材料において、前記層状粘土化合物は、層間に存在する金属陽イオンが四級アンモニウム塩により置換され、その置換の割合が50%以上であることを特徴とする低誘電型絶縁材料。

【請求項3】 請求項1記載の低誘電型絶縁材料において、前記層状粘土化合物は、その表面が静電的に帯電した無機微粒子からなり、且つ層間に四級アンモニウム塩が存在することを特徴とする低誘電型絶縁材料。

【請求項4】 請求項2記載の低誘電型絶縁材料において、前記層状粘土化合物は、層間に存在する四級アンモニウム塩が、飽和炭素結合、不飽和炭素結合、エーテル結合、スルフィド結合、エステル結合、アミド結合からなる化学結合群又はアルキル基、水酸基、カルボキシ基、カルボニル基、アルデヒド基、エポキシ基、アミノ基、ニトリル基、チオール基、スルホン酸基、ハロゲン基の官能基群のうち、少なくとも一種を含むことを特徴とする低誘電型絶縁材料。

【請求項5】 請求項1記載の低誘電型絶縁材料において、前記層状粘土化合物は、スメクタイト群、マイカ群、バーミキュライト群の鉱物群の中から選択された少なくとも一種であることを特徴とする低誘電型絶縁材料。

【請求項6】 請求項1乃至請求項7のいずれかに記載の低誘電型絶縁材料を用いたことを特徴とする電気又は電子機器用或いは産業又は重電機器用の絶縁材料若しくは構造部材。

【請求項7】 高分子化合物と無機化合物を組み合わせた有機及び無機複合型材料からなる低誘電型絶縁材料の製造方法において、熱硬化性樹脂に層間に四級アンモニウム塩が存在する層状粘土化合物を混合し、所定時間経過後硬化剤を添加しながらさらに混合し、その後型に流し込んで樹脂中に残った泡を除去した後、加熱処理して硬化させたことを特徴とする低誘電型絶縁材料の製造方法。

【請求項8】 請求項7記載の低誘電型絶縁材料の製造方法において、前記層状粘土化合物を前記熱硬化性樹脂に混合する際、ケトン類、アルコール類、極性溶媒、界面活性剤、両親媒性化合物、シランカップリング剤の中から選択された少なくとも一種の分散助剤を添加することと特徴とする低誘電型絶縁材料の製造方法。

【請求項9】 請求項7記載の低誘電型絶縁材料の製造方法において、前記層状粘土化合物の配合量を、熱硬化性樹脂100重量部当たり、30重量部以下にしたことを特徴とする低誘電型絶縁材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高分子化合物と無機化合物を組み合わせた有機及び無機複合型材料において、絶縁材料の絶縁性の基準となる誘電特性を向上させた熱硬化性樹脂による低誘電型絶縁材料とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】熱硬化性樹脂は、機械的性質、電気的性質及び接着性に優れていることから、電子デバイス用のIC基板、封止材料、産業及び重電用機器のモールド材料、含浸材料、絶縁材料として幅広く使用されている。

【0003】このような用途において、熱硬化性樹脂には、絶縁性、高熱伝導性、耐熱性、機械的性質、電気的性質、接着性、高靱性、ガスバリア性、高弾性など種々の性能が必要とされ、樹脂にシリカ、アルミナ、窒化ホウ素等の無機化合物を充填することで、使用目的に応じた特性を得ている。

【0004】近年、産業及び重電用機器の小型化、大電圧化、使用環境の過酷化、或いは電気・電子機器の小型化、大容量化、高周波帯域での使用に伴い、絶縁材料の高性能化、信頼性の向上、品質の安定化が求められている。特に絶縁材料の誘電率及び誘電正接が低く制御されていることは、大電圧化や高周波帯での使用等において非常に有利となる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の無機化合物の充填では、無機化合物自体の誘電率及び誘電正接が高いため、高熱伝導性や高耐熱性等の特性を樹脂に付与すると同時に優れた誘電特性を樹脂に付与することは困難であった。

【0006】また、最近の有機／無機複合型材料の開発において、層状粘土化合物の層間に存在する金属陽イオンを有機化合物で置換した層状粘土化合物をポリアミド等の熱可塑性樹脂に分散させることで、その耐熱性や機械強度を向上させる技術は、例えば特開平11-181309号、特開平11-315204号、特開平11-310702号、特開平11-92677号、特開平11-92594号、特開平10-324810号、特開平10-158431号、特開平9-111116号の各公報にも見られるように知られている。

【0007】しかし、熱硬化性樹脂において、金属陽イオンの置換率を変化させることで、複合型材料の誘電特性を制御するようにした技術については知られていない。

【0008】本発明は上記のような問題点を解決するためになされたもので、優れた誘電特性を有する低誘電型絶縁材料を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は上記の目的を達成するため、以下のような技術手段を講じた低誘電型絶

縁材料とその製造方法とするものである。

【0010】請求項1に対応する発明は、低誘電型絶縁材料中に層間に金属イオンを有する層状粘土化合物を分子レベルで均一に分散させる。

【0011】上記のような低誘電型絶縁材料によれば、層状粘土化合物が熱硬化性樹脂中において均一に分散することで、絶縁材料の誘電率及び誘電正接を制御することができる。

【0012】請求項2に対応する発明は、請求項1に対応する発明の低誘電型絶縁材料において、層状粘土化合物の層間に存在する金属陽イオンが四級アンモニウム塩により置換され、その置換の割合が50%以上とする。

【0013】上記のような低誘電型絶縁材料によれば、層間に存在する金属陽イオンを四級アンモニウム塩で置換する割合により絶縁材料の誘電特性を制御することができ、更に置換の割合が50%以上とすることで、絶縁材料の誘電率及び誘電正接を樹脂自身が有するそれよりも低くすることができる。

【0014】請求項3に対応する発明は、請求項1に対応する発明の低誘電型絶縁材料において、前記層状粘土化合物は、その表面が静電的に帯電した無機微粒子からなり、且つ層間に四級アンモニウム塩が存在する。

【0015】上記のような低誘電型絶縁材料によれば、層状粘土化合物の表面が帯電していることで、静電的な斥力により凝集を抑制することができる。更に層状粘土化合物の層間に四級アンモニウム塩が存在することで、熱硬化性樹脂又は有機溶剤との親和性が増し、凝集を抑制することができる。

【0016】請求項4に対応する発明は、請求項2に対応する発明の低誘電型絶縁材料において、前記層状粘土化合物の層間に存在する四級アンモニウム塩が、飽和炭素結合、不飽和炭素結合、エーテル結合、スルフィド結合、エステル結合、アミド結合からなる化学結合群又はアルキル基、水酸基、カルボキシ基、カルボニル基、アルデヒド基、エポキシ基、アミノ基、ニトリル基、チオール基、スルホン酸基、ハロゲン基からなる官能基群のうち、少なくとも一種を含んでいる。

【0017】上記のような低誘電型絶縁材料によれば、化学結合或いは官能基が樹脂と反応又は水素結合等より相互に作用し合うことで、層状粘土化合物と樹脂との相溶性を向上させると共に、樹脂と層状粘土化合物との界面の接着性を向上させ、樹脂の分子鎖を拘束することで絶縁材料の優れた誘電特性を導くことができる。

【0018】請求項5に対応する発明は、請求項1に対応する発明の低誘電型絶縁材料において、前記層状粘土化合物がスメクタイト群、マイカ群、バーミキュライト群の鉱物群の中から選択された少なくとも一種である。

【0019】上記のような低誘電型絶縁材料によれば、スメクタイト群又はマイカ群、或いはバーミキュライト群に属する層状粘土化合物は、シリケート層が積層した

構造を有し、その層間にイオン、分子、クラスターをイオン交換することができるため、層間距離を制御した層間化合物を得ることができる。また、イオン交換の処理を行う温度、時間を変化させることにより、その交換の割合を制御することができる。

【0020】請求項7に対応する発明は、請求項1乃至請求項7のいずれかに記載の低誘電型絶縁材料を電気又は電子機器用或いは産業又は重電機器用の絶縁材料若しくは構造部材として用いる。

【0021】上記のような低誘電型絶縁材料を用いた絶縁材料若しくは構造部材によれば、熱硬化性樹脂に配合する層状粘土化合物の層間における四級アンモニウム塩の存在量を変えることで、絶縁材料の誘電率を制御した低誘電型絶縁材料を得ることができるため、電気又は電子機器用或いは産業又は重電機器用の絶縁材料若しくは構造部材に必要とされる誘電特性を満たす材料を提供することができる。

【0022】請求項7に対応する発明は、高分子化合物と無機化合物を組み合わせた有機及び無機複合型材料からなる低誘電型材料の製造方法において、熱硬化性樹脂に層間に四級アンモニウム塩が存在する層状粘土化合物を混合し、所定時間経過後硬化剤を添加しながらさらに混合し、その後型に流し込んで樹脂中に残った泡を除去した後、加熱処理して硬化させる。

【0023】このような低誘電型絶縁材料の製造方法によれば、層状粘土化合物が熱硬化性樹脂中において均一分散させることができ、絶縁材料の誘電率及び誘電正接を制御することができ、また層間に存在する金属陽イオンを四級アンモニウム塩で置換する割合により絶縁材料の誘電特性を制御することができる。

【0024】請求項8に対応する発明は、請求項7に対応する発明の低誘電型絶縁材料の製造方法において、前記層状粘土化合物を熱硬化性樹脂に混合する際、ケトン類、アルコール類、極性溶媒、界面活性剤、両親媒性化合物、シランカップリング剤のうちから選択された少なくとも一種の分散助剤を添加する。

【0025】このような低誘電型絶縁材料の製造方法によれば、層状粘土化合物の樹脂への分散性及び相溶性を向上することができるため、凝集を抑制し均一に分散することができる。特に、界面活性剤、両親媒性化合物、シランカップリング剤のいずれか一種を用いた場合は、層状粘土化合物と樹脂間を結合、或いは、相互に作用し合う効果を付与することができるため、凝集を抑制すると共に、前記誘電特性の発現を補助することができる。

【0026】請求項9に対応する発明は、請求項7に対応する発明の低誘電型絶縁材料の製造方法において、前記層状粘土化合物の配合量を、熱硬化性樹脂100重量部当たり、30重量部以下とする。

【0027】このような低誘電型絶縁材料の製造方法に

よれば、層状粘土化合物の配合量が30重量部以上で起こる樹脂の脆化を抑制し、優れた誘電特性の付与と機械的強度の低下を防ぐことができる。

【0028】

【発明の実施の形態】本発明の第1の実施の形態を詳細に説明する。

【0029】本実施の形態は、熱硬化性樹脂、層状粘土化合物によって構成され、熱硬化性樹脂中に層状粘土化合物が均一に分散することで、複合型材料の誘電率及び誘電正接が制御された低誘電型絶縁材料とするものである。

【0030】ここで、熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、尿素樹脂、メラニン樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル、ウレタン樹脂、ノボラック樹脂、エポナイト等が挙げられるが、特にエポキシ樹脂が好ましく、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂のいずれを用いてもよい。

【0031】また、配合する層状粘土化合物としては、SWN(コープケミカル株式会社製、商品名)を用いる。このSWNの層間にはナトリウムイオンが存在しており、そのナトリウムイオンを四級アンモニウム塩で置換する割合を変化させてある。

【0032】上記四級アンモニウム塩としては、テトラブチルアンモニウムイオン、テトラヘキシルアンモニウムイオン、ジヘキシルジメチルアンモニウムイオン、ジオクチルジメチルアンモニウムイオン、ヘキサトリメチルアンモニウムイオン、オクタトリメチルアンモニウムイオン、ドデシルトリメチルアンモニウムイオン、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムイオン、ステアリルトリメチルアンモニウムイオン、ドコセニルトリメチルアンモニウムイオン、セチルトリメチルアンモニウムイオン、セチルトリエチルアンモニウムイオン、ヘキサデシルアンモニウムイオン、テトラデシルジメチルベンジルアンモニウムイオン、ステアリルジメチルベンジルアンモニウムイオン、ジオレイルジメチルアンモニウムイオン、N-メチルジエタノールラウリルアンモニウムイオン、ジプロパノールモノメチルラウリルアンモニウムイオン、ジメチルモノエタノールラウリルアンモニウムイオン、ポリオキシエチレンドデシルモノメチルアンモニウムイオン、ジメチルヘキサデシルオクタデシルアンモニウム、トリオクチルメチルアンモニウム、テトラメチルアンモニウム、テトラプロピルアンモニウム等が挙げられるが、特にジメチルヘキサデシルオクタデシルアンモニウム、トリオクチルメチルアンモニウムが好ましい。

【0033】以下に熱硬化性樹脂中に層状粘土化合物を均一に分散させて低誘電率材料を得る場合の一例を説明する。

【0034】ビスフェノールF型エポキシ樹脂エピコー

ト807(油化シェルエポキシ株式会社製、商品名)100重量部当たり、上記層状粘土化合物を10重量部添加して混合を行う。混合を進めるに従い、白濁していた樹脂に透明感が認められるようになる。この時点で硬化剤MCD(日本化薬株式会社製、商品名)と硬化促進剤DY061(チバガイギー株式会社製、商品名)を添加し、更に混合を行う。その後、混合した樹脂を金型に流し込み、真空状態にすることで樹脂中に残った泡を除去し、恒温槽で樹脂に熱を加えて硬化させることで、低誘電型絶縁材料を得ることができる。

【0035】このようにして得られた低誘電型絶縁材料に対して、次のような測定を実施した。すなわち、ナトリウムイオンの四級アンモニウム塩による置換の割合を変化させたSWNを配合して作製した数種類の絶縁材料の誘電率をGRブリッジGR1616(General Radio社製)により測定した。

【0036】その結果、絶縁材料とSWNの層間に存在するナトリウムイオンの四級アンモニウム塩による置換の割合の関係は、図1に示すように置換の割合が50%以上となると絶縁材料の誘電率が低下する。また、絶縁材料の誘電正接においても同様の効果が得られ、層状粘土化合物の層間に存在するナトリウムイオンを四級アンモニウム塩で置換する割合を50%以上にすると誘電正接を低く抑制できることが判る。

【0037】この高分子材料の誘電正接は、材料中における低分子量体の存在が誘電正接を大きくする要因となる。

【0038】本実施の形態における層状粘土化合物に存在する四級アンモニウム塩は、樹脂の硬化反応を促進する作用があり、絶縁材料中に低分子量体が残留するのを抑制できるため、優れた誘電正接を有する絶縁材料を得ることができる。

【0039】上記実施の形態において、配合する層状粘土化合物に関する他の実施例として、層間に存在するナトリウムイオンが予め全て四級アンモニウム塩で置換されているSAN、STN(コープケミカル株式会社製、商品名)を熱硬化性樹脂中に分散させることでも、絶縁材料誘電率及び誘電正接を低くすることができる。

【0040】以上のような本実施の形態によれば、層状粘土化合物の層間に存在するナトリウムイオンを四級アンモニウム塩で置換する割合を変化させた層状粘土化合物を熱硬化性樹脂中に分散させることにより、マトリクス樹脂の誘電率及び誘電損失を制御することができる。

【0041】次に本発明の第2の実施の形態を詳細に説明する。

【0042】本実施の形態は、熱硬化性樹脂に均一に分散させる層状粘土化合物の層間に金属イオンとして存在するナトリウムイオンと、四級アンモニウム塩とにより構成され、層間のナトリウムイオンが任意の割合で四級アンモニウム塩により置換された低誘電型絶縁材料とす

るものである。

【0043】以下にナトリウムイオンが任意の割合で四級アンモニウム塩により置換する場合の一例を説明する。

【0044】ナトリウムイオンが層間に存在するSWN 2gを水：アルコール＝1：1の溶液に分散させる。炭素数が1～4のアルコールを用いた場合、SWNの分散性が良好で、特にエタノールが好ましい。SWNを分散させた溶液に四級アンモニウム塩4gを加え、100℃で攪拌を行う。

【0045】図2に攪拌時間とナトリウムイオンの四級アンモニウム塩による置換の割合の関係を示す。置換の割合は攪拌時間の増加に伴い上昇し、最終的には飽和に達する。希望の置換の割合に対応する攪拌時間で攪拌を終了し、SWNが分散する溶液を濾過し、濾過により得られたSWNを水或いは水：アルコール＝1：1の溶液で洗浄を行う。

【0046】このとき、濾過により得られたSWNに、置換により生じたナトリウムイオン、余分な四級アンモニウム塩が残留しないようにすることが必要である。そのため、濾過物の洗浄液の電気伝導度を測定し、伝導度がほぼ零であることを確認する。その後、濾過により得られたSWNを100℃で数日間乾燥を行うことで、層間のナトリウムイオンを四級アンモニウム塩で置換する割合を変化させた層状粘土化合物を得ることができる。

【0047】このように層間に四級アンモニウム塩が挿入された層状粘土化合物は、その層間の距離が広がると共に、層間の雰囲気が親油性となり、樹脂への分散性及

び相溶性が向上する。以下に、層状粘土化合物の層間距離が四級アンモニウム塩の挿入により拡大され、その分散性が向上した例について述べる。

【0048】図3は、層間にナトリウムイオンが存在している層状粘土化合物と四級アンモニウム塩が100%の置換の割合で挿入された層状粘土化合物SAN及びSTNの広角X線回折の結果を示すものである。

【0049】ここで、図3において、(a)は層間にナトリウムイオンが存在しているスメクタイト、(b)は層間に四級アンモニウムイオンが存在しているスメクタイト(SAN)、(c)は層間に四級アンモニウムイオンが存在しているスメクタイト(STN)である。

【0050】ピークは層状粘土化合物の(001)面に由来するものであり、そのピーク位置は層状粘土化合物のシリケート層間隔の距離を示している。層間にナトリウムイオンが存在しているスメクタイトの層間距離が13.46Åであるのに対し、四級アンモニウム塩が挿入された層状粘土化合物SAN及びSTNはそれぞれ22.07Å、18.24Åとなっており、層間距離が広がっていることを確認できる。

【0051】また、層状粘土化合物の分散性評価として、層状粘土化合物をエポキシ樹脂100重量部当たり、10重量部の層状粘土化合物を加えて混合した後、樹脂の状態を目視により確認し、分散の程度を評価した結果を表1に示す。

【0052】

【表1】

層状粘土化合物の樹脂への分散性

	ビスフェノールF型	ビスフェノールA型	脂環式
ナトリウムイオンが層間に存在する層状粘土化合物	白濁	沈殿	沈殿
四級アンモニウム塩が層間に存在する層状粘土化合物(SAN)	透明	透明	透明
四級アンモニウム塩が層間に存在する層状粘土化合物(STN)	透明	透明	透明

【0053】なお、表1において、エポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂エピコート828(油化シェルエポキシ株式会社製、商品名)、ビスフェノールF型エポキシ樹脂エピコート807(油化シェルエポキシ株式会社製、商品名)、脂環式エポキシ樹脂CY179(チバガイギー株式会社製、商品名)を用いた。

【0054】上記表1から明らかなように、層間にナトリウムイオンが存在しているスメクタイトを樹脂と混合した場合、樹脂が白濁する、或いは層状粘土化合物が沈殿してしまい分散性が悪かった。一方、四級アンモニウム塩が挿入され層間が拡大されたスメクタイトはいずれの樹脂に対しても、樹脂に透明感が確認できるほど良く分散することが確認できた。

【0055】以上のような本実施の形態によれば、層状

粘土化合物の層間に存在するナトリウムイオンを四級アンモニウム塩で置換する割合を、置換反応を行う攪拌時間により制御することができ、任意の置換の割合を有するSWNを得ることができる。

【0056】また、ナトリウムイオンを置換する四級アンモニウム塩には、層状粘土化合物の層間距離を広げる効果があり、且つ層間に存在することで、層間の雰囲気を親油性とするため、層状粘土化合物の樹脂中での分散性を高くし、相溶性を向上させることができる。

【0057】次に本発明の第3の実施の形態を詳細に説明する。

【0058】本実施の形態は、第1の実施の形態における層状粘土化合物において、その表面が帯電した状態にし、且つ層状粘土化合物の層間に四級アンモニウム塩を

存在させた低誘電型絶縁材料とするものである。

【0059】シリカ、アルミナ、窒化ホウ素、金属酸化物等の無機微粒子は、表面が静電的に帯電しており、その帯電の大きさはゼータ電位で表される。一般にゼータ電位の絶対値が大きいほど微粒子同士間に静電的な斥力が働き凝集しにくくなり、絶対値が小さいほど微粒子同士の斥力が小さくなり凝集しやすくなるため、ゼータ電位は微粒子の分散性を表す指標として用いることができる。

【0060】以下に層状粘土化合物（SWN、SAN、STN）のゼータ電位とその分散性の一例を説明する。

層状粘土化合物のゼータ電位と平均粒径

層状粘土化合物	ゼータ電位 (mV)	平均粒径 (nm)
SWN	-69	1229
SAN	-45	150
STN	-50	100

【0063】一般に無機微粒子において、ゼータ電位の絶対値が20mV以上であれば良好な分散性が得られることが知られている。上記表2に示した層状粘土化合物のゼータ電位の絶対値はいずれも50mV以上となっており、SAN及びSTNの平均粒径が150nm、100nmであることから凝集が抑制されていることが確認されている。

【0064】また、層間にナトリウムイオンが存在する層状粘土化合物であるSWNは、そのゼータ電位の絶対値は69mVと大きくにもかかわらず、平均粒径は1229nmと大きく、凝集が認められている。つまり、SAN及びSTNのように、層間における四級アンモニウム塩が存在することで、有機溶剤との親和性が増加し凝集が抑制されている。

【0065】以上のような本実施の形態によれば、層状粘土化合物の表面が帯電した状態にあることで、その静電的な斥力により凝集を抑制することができ、また層状粘土化合物の層間に四級アンモニウム塩を存在させることで熱硬化性樹脂又は有機溶剤との親和性が増し、凝集を抑制することができる。

【0066】次に本発明の第4の実施の形態を詳細に説明する。

【0067】本実施の形態は、第1の実施の形態において、層状粘土化合物を熱硬化性樹脂中に混合する際に、層状粘土化合物の分散性を高めるため、熱硬化性樹脂との層状粘土化合物の混合時にケトン類、アルコール類、極性溶媒、界面活性剤、両親媒性化合物、シランカップリング剤のうち少なくとも一種を分散助剤として添加した低誘電型絶縁材料とするものである。この場合、分散助剤は樹脂100重量部当たり1～10重量部配合するのが好ましい。

【0068】ここで、上記分散助剤としては、ケトン類

【0061】SWNはナトリウムイオンが存在する層状粘土化合物、SAN及びSTNは層間に四級アンモニウム塩が存在する層状粘土化合物である。各層状粘土化合物を有機溶媒中で薄く白濁する程度加えた後、超音波を照射して分散させた。有機溶剤としては、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ジクロロメタン、テトラヒドロフラン、アセトンが好ましく、本実施例ではアセトンを使用し、ゼータ電位測定装置ELS-8000（大塚電子製）を用いて測定を行った。各層状粘土化合物のゼータ電位と平均粒径を表2に示す。

【0062】

【表2】

としてアセトン、メチルエチルケトン等が、アルコール類としてはメタノール、エタノール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール等が、極性溶媒としてはジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン、アセトニトリル等が、界面活性剤及び両親媒性化合物としては、ドデシル硫酸ナトリウム、n-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ビス（2-エチルヘキシルスルホコハク酸ナトリウム）（Aerosol OT）、オレイン酸ナトリウム、ポリアクリル酸ナトリウム、アルギン酸ナトリウム、カルボキシメチルセルロース（CMC）、ポリりん酸ナトリウム、ヘキサメタりん酸ナトリウム、セチルトリメチルアンモニウムブロミド（CTAB）、シランカップリング剤としてはg-グリシドオキシプロピルトリメトキシシラン、g-アミノプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、3-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【0069】四級アンモニウム塩が層間に存在する層状シリケートは、ケトン類、アルコール類、極性溶媒に対して非常によく分散するため、樹脂中においてもこれらを1～10重量部添加することで、層状粘土化合物の凝集を抑え、分散性を増加させることができる。

【0070】また、界面活性剤、両親媒性化合物は層状粘土化合物の表面に吸着することで、層状粘土化合物のゼータ電位の絶対値が大きくなる。これにより、層状粘土化合物間の静電的な斥力が大きくなり、層状粘土化合物の二次凝集が抑制され、分散性を高めることができる。

【0071】さらに、シランカップリング剤は、樹脂と層状粘土化合物との界面を架橋することができるため樹脂の分子鎖の運動を拘束することで、熱硬化性樹脂がガ



ラス転移点以上のゴム状領域にある場合の誘電率及び誘電損失の増加を抑制することができる。

【0072】以上のような本実施の形態によれば、熱硬化性樹脂との層状粘土化合物の混合時にケトン類、アルコール類、極性溶媒、界面活性剤、両親媒性化合物、シランカップリング剤のうち少なくとも一種が分散助剤として添加されていることで、層状粘土化合物と熱硬化性樹脂との親和性が増加し、層状粘土化合物の二次凝集が抑制され、熱硬化性樹脂中において均一に分散させることができる。

【0073】次に本発明の第5の実施の形態を詳細に説明する。

【0074】本実施の形態は、第1の実施の形態における層状粘土化合物として、スメクタイト群、マイカ群、パーミキュライト群、雲母群からなる鉱物群から選ばれた少なくとも一種を用いた低誘電型絶縁材料とするものである。

【0075】この層状粘土化合物は、シリケート層を積層した構造を有し、その層間にイオン、分子、クラスターをイオン交換することができるため、シリケート層の層間に四級アンモニウム塩等の有機化合物を容易に挿入することができる。

【0076】ここで、上記スメクタイト群に属する層状粘土化合物としては、モンモリロナイト、ヘクトライト、サボナイト、ソーコナイト、バイデライト、ステブンサイト、ノントロナイト等が挙げられる。

【0077】また、マイカ群に属する層状粘土化合物としては、クロライト、フロゴパイト、レピドライト、マスコパイト、バイオタイト、パラゴナイト、マーガライト、テニオライト、テトラシリシクマイカ等が挙げられる。

【0078】さらに、パーミキュライト群に属する層状粘土化合物としては、トリオクタヘドラルパーミキュライト、ジオクタヘドラルパーミキュライトが挙げられ、雲母群に属する層状粘土化合物としては、白雲母、黒雲母、パラゴナイト、レピトライト、マーガライト、クリントナイト、アナンダイト等が挙げられる。

【0079】これらの中で、特にスメクタイト群に属する層状粘土化合物が好ましい。

【0080】以上のような実施の形態によれば、スメクタイト群或いはマイカ群に属する層状粘土化合物は、シリケート層が積層した構造を有し、その層間にイオン、分子、クラスターをイオン交換することができるため、層間距離を制御した層間化合物を得ることができる。また、イオン交換の処理を行う温度、時間を変化させることにより、その交換の割合を制御することができる。

【0081】次に本発明の第6の実施の形態を詳細に説明する。

【0082】本実施の形態では、第1の実施の形態にお

ける層状粘土化合物が、熱硬化性樹脂100重量部当たり、30重量部以下とした低誘電型絶縁材料とするものである。

【0083】層状粘土化合物の配合量が30重量部以上になると熱硬化性樹脂が脆くなることが確認されている。以下に層状粘土化合物の配合量と絶縁材料の曲げ破壊強さの関係から、層状粘土化合物の配合量を規定した例を示す。

【0084】ビスフェノールF型エポキシ樹脂エポコート807(油化シェルエポキシ株式会社製、商品名)100重量部当たり、層状粘土化合物STNを0、10、20、30重量部添加して混合を行った後、硬化剤MCD(日本化薬株式会社製、商品名)と硬化促進剤DY061(チバガイギー株式会社製、商品名)を添加し、更に混合を行う。

【0085】その後、混合した樹脂を金型に流し込み、真空状態にすることで樹脂中に残った泡を除去し、恒温槽で樹脂に熱を加え硬化させることで試験片(幅10mm×厚さ3mm×長さ80mm)を作製し、その機械強度を3点曲げ試験(JIS-K7203「硬化プラスチックの曲げ試験方法」)により測定した。

【0086】試験条件は、支点間距離:48mm、クロスヘッド移動速度:2mm/min、測定温度:RTである。

【0087】図4はSTNの配合量と曲げ破壊強さの関係を示す図である。この図4から明らかなように、STNの配合量が30重量部になると絶縁材料の曲げ破壊強さが低下するのが確認できる。

【0088】これは、30重量部以上となると層状粘土化合物が二次凝集しやすくなり、その凝集箇所を基点に破壊が進行するため脆くなり、破壊強度が低下する。以上より、熱硬化性樹脂への層状粘土化合物の配合量は30重量部以下が好ましい。また、層状粘土化合物の配合量が熱硬化性樹脂100重量部当たり、0.1未満であると誘電率及び誘電正接を低く制御する効果が発現しなくなる傾向もあるため、0.1重量部以上が好ましい。

【0089】以上のような実施の形態によれば、優れた誘電特性を絶縁材料に付与すると同時に、機械強度を低下させないための最適な層状粘土化合物の配合量を規定することができる。

【0090】次に本発明の第7の実施の形態を詳細に説明する。

【0091】本実施の形態は、第1の実施の形態の層状粘土化合物において、層間に存在する四級アンモニウム塩が、飽和炭素結合、不飽和炭素結合、エーテル結合、スルフィド結合、エステル結合、アミド結合からなる化学結合群又はアルキル基、水酸基、カルボキシ基、カルボニル基、アルデヒド基、エポキシ基、アミノ基、ニトリル基、チオール基、スルホン酸基、ハロゲン基からなる官能基群から少なくとも一種を含む構造を有する低

誘電型絶縁材料とするものである。

【0092】上記の化学結合或いは官能基は、高い活性を有する。また、エポキシ樹脂の有するグリシジル環も非常に高い活性を有するため、上記の化学結合或いは官能基を有する四級アンモニウム塩が層間に存在する層状粘土化合物を熱硬化性樹脂に添加し、熱エネルギーやせん断力を加えながら混合することで、化学結合或いは官能基を有する四級アンモニウム塩と熱硬化性樹脂の間に、反応を生起させる或いは相互作用の付与することができ、層状粘土化合物のシリケート層を樹脂中に均一に分散させることができると同時に、熱硬化性樹脂の分子鎖を拘束し高温域において優れた誘電特性を発現させることができる。以下に実施例を示す。

【0093】水酸基が付加された四級アンモニウム塩が層間に存在する層状粘土化合物SEN（コープケミカル株式会社製、商品名）を、ビスフェノールF型エポキシ樹脂エピコート807（油化シェルエポキシ株式会社製、商品名）100重量部当たり、10重量部を添加する。層状粘土化合物SENを添加した熱硬化性樹脂をビーカーに入れた後、シリコンオイルバスを用いて100℃で加熱しながら、攪拌機で混合を行う。四級アンモニウム塩が有する水酸基は、エポキシ樹脂のグリシジル環を開環させエーテル結合を形成し、四級アンモニウム塩とエポキシ樹脂が連結したオリゴマーが生成する。

【0094】このオリゴマーが再び、四級アンモニウム塩或いはエポキシ樹脂と反応していくことで、エポキシ樹脂の分子鎖が層状粘土化合物SENのシリケート層により拘束された3次元の網目構造が形成される。また、混合を開始した直後は、樹脂は白濁しているが、混合を続けていくと、樹脂は粘度が増加すると共に透明になってくる。粘度の増加、樹脂の透明性は、層状粘土化合物SENが均一に分散していることの証拠と言える。その後、硬化剤MCD（日本化薬株式会社製、商品名）と硬化促進剤DY061（チバガイギー株式会社製、商品名）により硬化することで、低誘電型絶縁材料を得ることができる。

【0095】以上のような実施の形態によれば、活性な化学結合或いは官能基が付加された四級アンモニウム塩が層間に存在する層状粘土化合物を熱硬化性樹脂と混合することで、樹脂との反応の生起或いは相互作用を付与させ、層状粘土化合物のシリケート層を樹脂中に均一に分散させることができると共に、高温域における優れた誘電特性を発現させることができる。

【0096】次に本発明の第8の実施の形態を詳細に説明する。

【0097】本実施の形態は、前述した第1乃至第7の実施の形態により得られた低誘電型絶縁材料を電気・電子機器用及び産業・重電機器用の絶縁材料或いは構造部材に使用するものである。

【0098】近年、電気・電子機器及び産業・重電機器は、小型化、大容量化、高周波帯域での使用、大電圧化、使用環境の過酷化が求められており、これに伴い絶縁材料或いは構造部材の高性能化、信頼性の向上、品質の安定化が期待されている。特に絶縁材料の誘電率及び誘電正接が低く制御されていることは、大電圧化や高周波帯での使用等においては非常に重要であり、本発明の低誘電型絶縁材料はこの要求に合致するものである。

【0099】前述した低誘電型絶縁材料が適用可能な電気・電子機器用及び産業・重電機器用の絶縁材料或いは構造部材の例としては、IC基板、LSI素子用層間絶縁膜、積層基板、半導体用の封止材、ガス開閉装置用絶縁スペーサ、遮断器用絶縁ロッド、発電機用コイルの含浸樹脂、発電機用タービンエンド部仕上げワニス、絶縁塗料、FRP用樹脂、パワーユニット絶縁・封止材、用高熱伝導絶縁シート、ケーブル被覆材料、注型絶縁部品、成形絶縁部品等が挙げられる。

【0100】

【発明の効果】以上述べたように本発明によれば、層状粘土化合物を熱硬化性樹脂中に均一に分散させることで、優れた誘電特性を有する低誘電型絶縁材料を提供することができ、電気又は電子機器或いは産業又は重電機器用絶縁材料若しくは構造部材としてその工業的価値は非常に大きい。

【図面の簡単な説明】

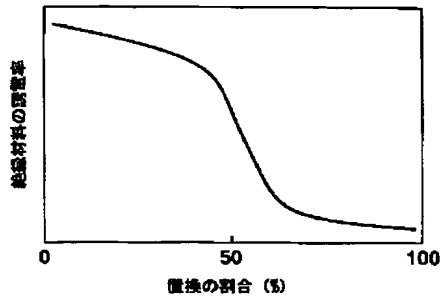
【図1】本発明の低誘電型絶縁材料の第1の実施の形態により得られる、層状粘土化合物の層間に存在するナトリウムイオンの四級アンモニウム塩による置換の割合と絶縁材料の誘電特性との関係を示す図である。

【図2】本発明の低誘電型絶縁材料の第2の実施の形態により得られる、層状粘土化合物の層間に存在するナトリウムイオンの四級アンモニウム塩による置換反応の攪拌時間と置換の割合との関係を示す図である。

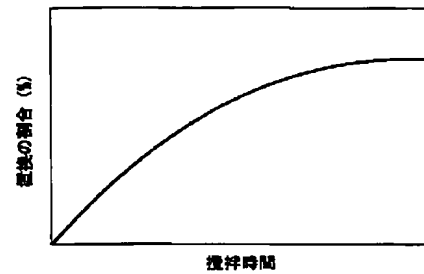
【図3】本発明の低誘電型絶縁材料の第2の実施の形態により得られる層状粘土化合物の層間間隔を示す図である。

【図4】本発明の低誘電型絶縁材料の第6の実施の形態により得られる、層状粘土化合物の配合量と絶縁材料の曲げ破壊強さとの関係を示す図である。

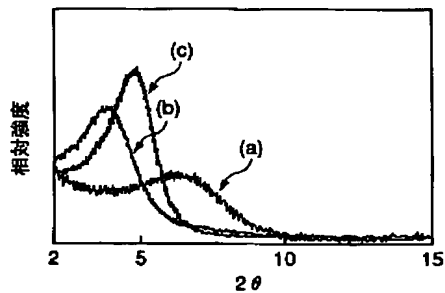
【図1】



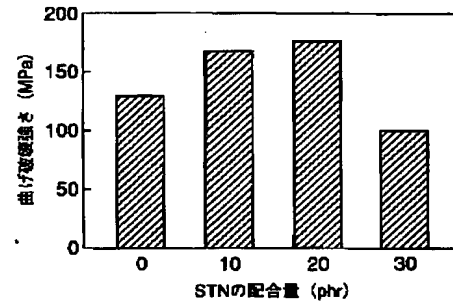
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 平野 嘉彦  
神奈川県川崎市川崎区浮島町2番1号 株式会社東芝浜川崎工場内

(72)発明者 小嶋 晋  
東京都府中市東芝町1番地 株式会社東芝府中事業所内

(72)発明者 清水 敏夫  
東京都府中市東芝町1番地 株式会社東芝府中事業所内

(72)発明者 後藤 一敏  
東京都港区芝一丁目5番9号 住友不動産芝ビル2号館 東芝テクノコンサルティング株式会社内

(72)発明者 平井 久之  
神奈川県横浜市鶴見区末広町二丁目四番地 東芝アイテック株式会社内

Fターム(参考) 4J002 AA021 CC041 CC161 CC181  
CD001 CD051 CF211 CK021  
EC037 EE027 EG027 EN137  
EP017 ET007 EU027 EV207  
EV257 EW047 EX017 EX067  
EX077 FA016 FB086 FD126  
FD207 GQ01  
5G303 AA08 AB06 BA12 CA04 CA11  
CB20 CD03  
5G305 AA13 AB10 BA15 CA45 CC13  
CC20 CD06 CD18